

Excimer fluorescence method for determining cure of coatings

Patent Number: ☐ EP0720015, A3
Publication date: 1996-07-03
Inventor(s): CHANG ENG-PI (US); WINNIK MITCHELL A (CA); WANG YAO-FENG (US); ZIEMELIS MARIS (US)
Applicant(s): AVERY DENNISON CORP (US); DOW CORNING (US)
Requested Patent: ☐ JP9075838
Application Number: EP19950309366 19951221
Priority Number(s): US19940367054 19941230
IPC Classification: G01N21/64
EC Classification: C08J3/24Z, C09D183/08, C09J7/00, G01N21/64
Equivalents: FI956290, ☐ US5556663
Cited Documents: WO9530890; US5384079; EP0400972; US4885254; US4717674

Abstract

A fluorophore is added to or chemically attached to a curable release coating and the release coating is applied to a substrate. By exposing the release coating to an ultraviolet light source and measuring the intensity ratio of the dimer to monomer fluorescence, the cure of the release coating can be monitored. This method can be used as an on-line cure monitor in order to determine and control the extent of cure of coated substrates particularly silicone release liners.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-75838

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 3/00			B 0 5 D 3/00	D
3/06	1 0 2		3/06	1 0 2
7/24	3 0 3		7/24	3 0 3 E
C 0 9 D 183/04	PMS		C 0 9 D 183/04	PMS
183/07			183/07	
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 12 頁)				

(21)出願番号	特願平7-352365	(71)出願人	596012261 エイベリ・デニソン・コーポレーション アメリカ合衆国91103カリフォルニア州バ サデナ、ノース・オレンジ・グローブ・ブ ールバード150
(22)出願日	平成7年(1995)12月28日	(71)出願人	596012272 ダウ・コーニング・コーポレーション アメリカ合衆国48686ミシガン州ミドラン ド、ウエスト・サルツバーグ・ロード2200
(31)優先権主張番号	3 6 7 0 5 4	(72)発明者	エンピ・チャン アメリカ合衆国カリフォルニア州アーケイ ディア、サン・カーロス・ロード1420
(32)優先日	1994年12月30日	(74)代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33)優先権主張国	米国 (U S)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料の硬化を決定するためのエクサイマー蛍光法

(57) 【要約】

【課題】 塗料の硬化を決定するためのエクサイマー蛍光法を提供する。

【解決手段】 発蛍光団が硬化性剥離塗料に添加又は化学的に付加され、この剥離塗料が支持体に塗布される。剥離塗料を紫外光源に暴露させ、二量体と単量体の蛍光の強度を測定することにより剥離塗料の硬化を監視することができる。この方法は、塗布された支持体、特にシリコン剥離ライナーの硬化度を決定し制御するためにオンライン硬化モニターとして使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応体の硬化性塗料混合物の重合によって形成される重合体塗膜の硬化度を決定するにあたり、
 (a) 該塗料混合物に、単量体及びエキサイマーの両状態において蛍光を発する蛍光性タグを化学的に付加させることによって変性された該塗料混合物の反応体の一つからなる所定量の変性蛍光反応体を添加し、(b) 蛍光変性反応体を含有する塗料混合物を支持体に塗布して塗膜を形成し、(c) 塗膜を硬化させ、塗膜を励起光源に暴露させ(d) 単量体及びエキサイマーの発光状態のそれぞれにおける塗膜中に含有される蛍光変性反応体からの発光の強度を測定し、(e) 単量体の発光強度をエキサイマーの発光強度と比較して硬化度を決定する工程からなる重合体塗膜の硬化度を決定する方法。

【請求項2】 硬化度の決定を使用して塗膜を硬化させる工程を制御する工程をさらに包含する請求項1記載の方法。

【請求項3】 蛍光変性反応体が1分子当たり平均して約1個〜約5個の蛍光性タグを含有する重合体であることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 蛍光変性反応体が1分子当たり平均して約1個〜約3個の蛍光基を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項5】 各蛍光変性反応体が1分子当たり平均して約1個の蛍光基を含有する請求項1又は2記載の方法。

【請求項6】 塗料混合物に添加される蛍光変性反応体の量が塗料混合物について約50%以下であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 塗料混合物に添加される蛍光変性反応体

- (i) $RR^1_2SiO(R^1_2SiO)_x(R^1RSiO)_y(R^1LSiO)_zSiR^1_2R$,
- (ii) $RR^1_2SiO(R^1RSiO)_y(R^1LSiO)_zSiR^1_2R$,
- (iii) $RR^1_2SiO(R^1_2SiO)_x(R^1LSiO)_zSiR^1_2R$, 及び
- (iv) $RR^1_2SiO(R^1_2SiO)_x(R^1RSiO)_ySiR^1_2R$, 又はこれらの混合物

(ここで、 R^1 は、1〜4個の炭素原子を含有するアルキル基及びフェニル基より本質上なる群から独立して選択される基であり、

L は、式： $-R^2-N=CHC_{16}H_9$ (ここで、 R^2 は2価炭化水素基であり、 $=CHC_{16}H_9$ はビレニリデン核である)を有する珪素に結合する1価有機基であり、各 R は、1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、2〜8個の炭素原子を有するオレフィン炭化水素基、ヒドロキシル基及び L 基よりなる群から独立して選択され、

$x+y+z$ の和は少なくとも1の値を有し、該重合体は平均して少なくとも2個の反応性オレフィン部位を有する)を有するシリコン重合体であることを特徴とする請求項1〜10のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

の量が塗料混合物について約20%以下であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 蛍光性タグがビレニル基を含有する基からなることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 塗料がシリコン塗料であり、変性蛍光反応体が単量体及び二量体の両状態において蛍光を発することができるシリコン重合体であり、励起光源が紫外線光源であり、エキサイマーが二量体であり、単量体の発光強度と二量体の発光強度との間で比較することを特徴とする請求項1〜8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 シリコン塗料の硬化度を決定するにあたり、

単量体及び二量体の両状態において蛍光を発することができるビレン変性シリコン重合体である所定量の蛍光変性反応体を、各ビレン変性シリコン重合体が1分子当たり約1個のビレン基を含み且つビレン変性シリコン重合体の量がシリコン剥離塗料混合物について約20重量%以下であるようなシリコン塗料混合物に添加し、

塗料混合物を裏当てフィルムに塗布して塗膜を形成し、塗布された裏当てフィルムを硬化させ、

塗布された裏当てフィルムを紫外線光源に暴露させ、単量体及び二量体の両発光状態における塗布された裏当てフィルムからの発光の強度を測定し、単量体の発光強度を二量体の発光強度と比較することからなる、シリコン塗料の硬化度を決定する方法。

【請求項11】 蛍光変性反応体が次式

【化1】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、エキサイマー蛍光技術を使用して単量体/重合体の硬化度、特にシリコン剥離塗料の硬化度を監視することに関する。単量体及びエキサイマーの両状態において蛍光を発することができる蛍光基は、重合反応のために未硬化の反応体の部分に化学結合されている。硬化は、この反応体を励起光源に暴露させ、その蛍光を単量体及びエキサイマーの両状態において測定することにより監視される。

【0002】

【従来の技術】複合重合体構造材が広範囲の商業的な設定条件下で製造されている。複合材料は、しばしば、反応体を一緒に混合し、次いで例えば触媒及び(又は)熱を加えて重合反応を促進させることにより硬化させるという重合反応によって形成される。重合体の構造及び性

質は硬化の程度に強く左右されるので、適切な硬化が極めて重要である。重合反応における硬化の監視が特に重要である分野の一つは重合体塗料の分野である。しばしばであるが、ウェブ状の支持体の大きなロール巻きが重合体によって完全に且つ均等に塗布されなければならない。支持体ウェブは、一般的にはロールから引き出され、適当な反応体と触媒（特定の重合反応を促進させるのに必要な）との混合物によって塗布される。このような技術は斯界において周知である。塗布されたウェブは、次いでそのまま硬化炉に通すことにより硬化される。次いで、硬化されたウェブは、最終製品にトリミングされるか又はその語の使用若しくはさらに加工するために再度ロールに巻き取られる。

【0003】シリコン剥離ライナーは、感圧接着剤を保護し且つこの接着剤を適用前に表面に不注意で着しないようにさせるために通常使用される塗布支持体の一つである。剥離ライナーは、剥離塗料を支持体又は裏当てフィルム、通常は紙に塗布することによって製造される。剥離塗料のために各種のシリコン組成物が長い間使用されてきた。ある種の剥離塗料は、シリコン組成物を溶媒に分散させてその粘度を組成物が支持体上に容易に塗布できる点まで低下させることによって塗布される。次いで、剥離ライナーは、加熱して溶媒を追い出し且つシリコン組成物を架橋させることによって硬化される。次いで、この硬化された剥離ライナーに感圧接着剤を適用することができる。接着剤は、生じた剥離ライナーの架橋シリコン層に対して制限された結合を形成している。

【0004】その他の剥離塗料は、溶媒を使用することなく支持体に塗布させるのに十分に低い粘度を有するシリコン組成物、特にポリジメチルシロキサンを使用する。これらの無溶媒の又は100%固形分の剥離塗料は、反応性架橋剤と混合され、白金のような第VIII族の貴金属触媒によって硬化される。これに熱を加えると、触媒がシリコン重合体の架橋、剥離塗料の硬化を促進させ、許容できる剥離性が得られる。溶媒で塗布される剥離塗料及び100%固形分の剥離塗料のどれも、感圧接着剤が剥離ライナーの架橋層に対して制限された結合を形成しているために、使用するまで感圧接着剤を保護することができる。剥離ライナーの剥離性は、硬化された剥離塗料の架橋結合密度を変えることによって加減することができる。これは、感圧接着剤に剥離ライナーを適用する前に行われる。

【0005】剥離塗料は、紙のような裏当てフィルムの大きなロール巻きが剥離塗料を塗布する塗布ヘッドに供給されるような塗布機を使用して大量に商業的に製造される。塗料は、塗布されたフィルムを炉に通すことによって硬化される。適切な硬化は、炉の温度か又は炉内での塗布フィルムの滞留時間のいずれかを制御することによって達成される。剥離ライナーの不適切な塗布又は硬

化は、感圧接着剤の性能に悪影響を及ぼす恐れがある。剥離塗料の硬化が完全でないならば、剥離ライナーに対する接着剤の溶着が起り、シリコンが感圧接着剤に移行し、接着性に悪影響を及ぼすおそれがある。他方、剥離ライナーの過硬化は剥離ライナーの性質に悪影響を及ぼさないかもしれないが、不必要な出費となろう。

D. サクス編「感圧接着剤技術ハンドブック」第2版の第24章(1989)がシリコン剥離塗料の技術について優れた要約を与えているが、ここで参照することによってその内容を本願明細書に含めるものとする。

【0006】現在、剥離ライナーの適切な硬化が達成されたかどうかを測定するためのいくつかの方法がある。しかし、これらの方法の大部分は、剥離ライナーの試料を要求し、従って塗布装置がオンラインにある間は達成することができない。その結果、製品を製造過程で調節しようとする時に不十分な硬化が検出されなかったために、剥離ライナーの流れの全てを捨てる必要があるかもしれない。

【0007】レビス外の米国特許第5,107,008号は、硬化性蛍光オルガノポリシロキサン剥離塗料組成物に関する。これらの化合物は、剥離塗料に配合したときに、紫外線に暴露させたならば、製紙工業で使用される紙の白色化成分により生じる蛍光とは異なっていてこのためにこれから検出できる蛍光を与える。その発明の官能性シロキサン組成物の蛍光発光スペクトルは、465nmの単一の発光最大波長を示す。これらの組成物がこの発明の下でその組成物を使用不能にさせる二量体又はエクサイマーの形成を示すことは示されていない。硬化された塗料の紫外線への暴露が塗膜の蛍光を測定することによって塗膜厚を測定するのに有用であると示唆されているが、支持体上での組成物の硬化度の決定に関する示唆はない。

【0008】最近、硬化を監視するオンライン法の一つがデボー外の米国特許第5,047,444号に開示された。この特許は、硬化モニターとして剥離塗料に添加される潜伏性発蛍光団の使用を開示する。この硬化モニターは、硬化条件に付されると、紫外線で検出できる発蛍光団を形成する。しかし、硬化は、剥離ライナーに特定の波長の紫外線光源を当てることによって監視される。紫外放射線が発蛍光団によって吸収され、そして蛍光団が光検出装置により検出できる放射線を発する。その発光強度は、適切な硬化が達成されたかどうかを決定するのに使用することができる。

【0009】この方法は、従来の硬化測定方法よりも改善はされたが、いくつかの欠点を有する。例えば、この方法は、硬化モニターが剥離塗料の硬化速度に匹敵できる反応速度を有するように選択されることを要求する。さらに、硬化モニターとして剥離塗料に添加される発蛍光団は、剥離塗料中のシリコン組成物の物性とは非常に異なった物性をしばしば有する。シリコン組成物

は、一般的に表面エネルギーが低い非極性分子である。他方、発蛍光団は、表面エネルギーが高い極性分子である場合がある。この性質の相違は、添加剤とシリコン組成物との間の相分離の原因となり、塗布中に塗り落ちを生じさせ、あまりにも固い剥離塗膜をもたらすか或いはさもなくば硬化の不正確な決定を行わせる結果となろう。

【0010】重合体一般の硬化を監視する他のオンライン法が、オーストラリアの特許第4,651,011号に開示されている。この方法においては、非反応性の発蛍光団が硬化すべき重合体系に添加される。重合体は、発蛍光団を励起させて蛍光を発生させる波長の偏光放射線に暴露される。蛍光発光は、励起放射線に関して二つの所定の角度で測定される。典型的には、一方の測定値は励起放射線に対して平行な角度から得られ、他方の測定値は励起放射線に垂直な角度から得られる。これらの測定値は、重合体マトリックス中の蛍光性分子の配向分布を示している。重合体が硬化し、架橋が進行するにつれて、発蛍光団はなんらかの好ましい配向方向を取る傾向がある。配向分布 r を決定するためには次の方程式

$$【数1】 r = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + 2I_{90})$$

(ここで、 I_0 及び I_{90} はそれぞれ平行及び垂直発光の蛍光強度である)を使用することができる。そして、この配向分布は剥離塗料の硬化を決定するのに使用される。

【0011】また、この方法は、添加された発蛍光団の物性が重合体マトリックスの物性と両立できないことがあるという点で欠点を有する。これは、成分間に相分離を生じさせ、又はその方法を剥離塗料について使用したときには添加剤を裏当てフィルムに移行させる原因となる。その結果として塗膜中のかすれ傷のために望ましくない剥離性能が得られ、又は硬化の不正確な決定がなされることになる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のような従来技術の硬化の監視方法に見られる問題点を克服するのを可能ならしめる、シリコン剥離ライナー及びその他の重合体塗布支持体における硬化度の決定方法に関する。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、硬化性塗料組成物に対して、この硬化性重合体塗料組成物のうちの少なくとも1種の反応体の少量が、好ましくは、蛍光性タグが付けられ且つ単量体及び重合体の両状態において異なった波長で蛍光を発することができる反応性シリコン重合体の少量が添加される。この組成物は、標準的な手段により裏当てフィルム、通常は紙に塗布され、このフィルムを例えば炉に通じることにより硬化される。炉を出たならば、剥離塗膜は紫外線光源に暴露され、剥離塗膜から生じる単量体及び二量体の発光強度が

測定される。単量体及び二量体の発光強度を比較することによって、剥離塗膜の硬化度を決定することができる。これは、薄い塗膜、特に剥離被膜のためのシリコン重合体塗料にとって特に効果的である。

【0014】この方法は、剥離ライナー又はその他の塗布された支持体の商業的な製造に際して硬化操作を最適な硬化のために機械的に制御できるように硬化度を測定するためのオンライン手段として使用することができる。例えば、発光強度を決定するためのセンサーを使用してシグナルを制御器に送り、制御器ではシグナルを比較し、炉の温度又は炉の滞留時間を調節して適切な硬化を達成することができる。

【0015】架橋剥離塗膜又はその他の塗膜を形成するのに使用されるある種の重合体にエクサイマーを結合させることによって、硬化モニターの物性は剥離塗膜と両立でき、両立しない添加剤に関連した問題点を除くことができる。さらに、エクサイマーの蛍光発光は発蛍光団自体の化学反応の結果というよりもむしろ硬化している剥離塗膜又はその他の塗膜の性質の変化の結果であるので、硬化のより正確な決定を行うことができ、発蛍光団を従来技術の硬化監視方法よりも広い範囲の種々の塗料処方物に対して使用することができる。例えば、エクサイマーは、溶剤型又は無溶剤型のいずれの塗料にも化学的に結合でき、類似の魅力的な結果を得ることができる。

【0016】本発明のさらに他の利点は、それがその他のオンライン紫外線制御方法と十分に両立できるということである。例えば、蛍光技術はすぐにも剥離塗料の厚みを測定するのに使用される。剥離塗料に添加される発蛍光団は、塗膜の厚みに比例する強度の放射線を発する。センサーを使用して発光強度に比例する電子シグナルを生じさせることができる。次いで、制御器がこのシグナルを使用して一定の塗膜の厚みを維持させるために塗布機の機械的な調節を行うことができる。本発明により剥離塗料に添加されるエクサイマーは、塗布量、硬化度及び塗り落ちを同時に決定するのに使用することができる。

【0017】また、本発明をシリコン剥離ライナーに関するものとして説明するが、本発明はシリコン組成物が支持体に塗布されるような各種のその他の塗布操作に適用できることが明らかとなる。例えば、本発明は、シリコンを含有し又は含有しない接着剤及び塗料の硬化を監視するのに使用することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】ある種の発蛍光団又はエクサイマーは、紫外放射線に暴露されると単量体及び二量体の両状態において蛍光を発することができる。これらの状態のそれぞれは、はっきりした波長又はある範囲の波長の放射線を発する。これらの発蛍光団は、剥離塗料の反応性シロキサン重合体又は剥離塗料のシリコン水素化合物

架橋剤のいずれかに化学的に結合させることができる。それらは、好ましくは、蛍光性タグのセンサーを形成するように相溶性のシロキサン重合体に結合される。これらの発蛍光団が通常は重合体単位1個当たり約1～3個の蛍光基の割合で化学的に結合されたならば、それらはその粘度を測定することにより剥離塗料の硬化度を間接的に決定するのに使用することができる。これらの化合物は、発蛍光団の二量化が拡散で制御されるために粘度を決定することができる。なお、本発明において、用語“二量体”及び“二量化”とは2個の官能性で蛍光基が互いに接合して、単独の発蛍光団（これを“単量体”という）の蛍光発光とは異なった蛍光発光を生じるものをいうと解されたい。従って、用語“単量体”及び“二量体”とはお互いの発蛍光団の配向をいい、重合体単位1個当たりの発蛍光団の数をいうものではない。

【0019】剥離ライナーが硬化されるにつれて、その粘度は増大し、剥離塗料への発蛍光団の拡散を制限する。その結果、単量体の蛍光と二量体の蛍光の発光強度の比率は、硬化中は、硬化の完了を示す平坦域が得られるまで急速に増大する。

【0020】測定は、被膜を機械的測定手段と物理的に接触させることなく行うことができるために、硬化しつつある剥離ライナーの変化する蛍光性を商業的製造方法における硬化工程を決定し制御するのに使用することができる。例えば、剥離ライナーが硬化炉から出るときに紫外線光源を剥離塗料に向けることができる。次いでセンサーが剥離塗料から発する単量体及び二量体の両蛍光の強度を測定することができる。センサーからの出力信号が制御器により使用されて単量体と二量体との蛍光の比率を計算し、適切な硬化が達成されたかどうかを決定することができる。次いで、制御器は、適切な硬化を確保するように滞留時間又は炉の温度のいずれかを 변경することができる。絶対強度よりもむしろ単量体と二量体との発光強度の比率が測定されるために、硬化度は、塗膜の厚みの変化にもかかわらず正確に監視することができる。

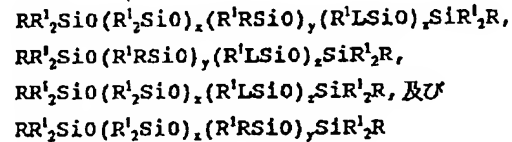
【0021】エクサイマーは、蛍光性シリコーン添加剤として剥離塗料中に確立させることができる。しかし、エクサイマーと剥離塗料との間で起こり得る不両立性と関連した問題点を最小限にするためには、好ましい具体例においては、蛍光基は、剥離塗料を構成するシリコーン重合体又はシリコーン水素化物架橋剤のいずれかの一部に化学的に結合される。蛍光基をシリコーン組成物に化学的に結合することによって、劣った分散、相分離又は紙への移行と関連する問題点は最小限にされる。

【0022】非極性のシリコーン組成物に対する蛍光基の化学的付加はその極性を増大させる傾向があるので、重合体1個当たり5個又はそれ以下の蛍光基を付加するのが好ましい。5個よりも多い蛍光基では、得られた重合体の増大した極性が、剥離塗料中に混合したときに両

立性の問題の原因となる。これらの問題点には、劣った分散、相分離及び支持体への移行が含まれる。重合体1個当たり約1～3個の蛍光基が好ましく、重合体1個当たり約1個の蛍光基が好ましい。

【0023】本発明の蛍光性タグを付けた重合体は、一般に、次式

【化2】



（ここで、各 R^1 は1～4個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基より本質的になる群から独立して選択される基であり、Lは蛍光基であり、この場合には、一般式： $-\text{R}^2-\text{N}=\text{CHC}_{16}\text{H}_9$ （ここで、 R^2 は2価炭化水素基であり、 $=\text{CHC}_{16}\text{H}_9$ はビレニリデン核である）を有する珪素に結合する1価有機基であり、各Rは1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、2～8個の炭素原子を有するオレフィン炭化水素基、ヒドロキシル基及びL基より本質的になる群から独立して選択され、該重合体1分子当たり平均して少なくとも2個の反応性オレフィン部位及び該重合体1分子当たり平均して少なくとも1個のL基が存在し、 $x+y+z$ の和は少なくとも1の値を有する）より本質的になる群から選択される式を有するビレン変性オルガノポリシロキサン重合体である。

【0024】上記の一般式において、Rが1価炭化水素又はハロゲン化炭化水素基を表わすときは、これらの基は、本発明のためには、脂肪族不飽和を含有せず、且つ、好ましくは20個以下の炭素原子、最も好ましくは1～6個の炭素原子を有する珪素に結合する任意の1価炭化水素又はハロゲン化炭化水素基であると理解された。

【0025】Rにより包含される1価炭化水素基の例には、メチル、エチル、そして直鎖状及び分岐鎖状のブロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル及びオクタデシルのようなアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロ脂肪族基；フェニル、トリル、ベンジル、フェニルエチル及びキシリルのような芳香族核を有する基が含まれる。

【0026】Rにより包含されるハロゲン化炭化水素基の例には、1個又はそれ以上の水素原子がハロゲン原子、好ましくは塩素又は弗素原子により置換された上記の炭化水素基のいずれも含まれる。ハロゲン化炭化水素基のうち珪素原子に直接結合し又は珪素原子から1個の炭素原子だけ離れて結合する脂肪族炭素原子はハロゲン原子を含有しないことが好ましい。脂肪族R基は、好ましくは、メチル、フェニル及び式： CF_3 (CF_2) $_n$ CH_2 CH_2 -（ここで、nは好ましくは0～10、

最も好ましくは0~4の整数である)を有するペルフルオルアルキルエチル基のような商業的に使用されている基よりなる群から選択される。

【0027】オルガノポリシロキサン重合体を有機感圧接着剤-剥離塗料組成物に配合しようとするときは、メチル基は、本発明の重合体の全炭化水素又はハロゲン化炭化水素基のうちの少なくとも90モル%、好ましくは少なくとも95モル%を構成する。また、オルガノポリシロキサン重合体をシリコーン感圧接着剤-剥離塗料組成物に配合しようとするときは、式： $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を有するペルフルオルアルキルエチル基は、全炭化水素又はハロゲン化炭化水素基のうちの5~50モル%、好ましくは10~25モル%を構成する。

【0028】Rによって包含されるオレフィン炭化水素基の例には、ビニル、そして直鎖状及び分岐鎖状形のアリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル及びオクテニル基が含まれる。オレフィン炭化水素基の少なくとも2個、最も好ましくは全部が少なくとも1個のビニル基を有することが好ましい。オレフィン基はビニル及び5-ヘキセニルのような商業的に使用されている反応性の基よりなる群から選択されることが好ましい。

【0029】本発明において使用されるオルガノポリシロキサン重合体は、付加硬化性組成物においてその組成物の硬化に実質上悪影響を与えることなく反応性成分として有用であるためには少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個以上のオレフィン基を含有しなければならぬ。

【0030】上記の式の各 R^1 は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基より本質上なる群から独立して選択される基を表わす。感圧接着剤-剥離塗料組成物に使用される R^1 は少なくとも90モル%、好ましくは少なくとも95モル%のメチル基であることが好ましい。

【0031】上記の式の各Lは、一般式： $-\text{R}^2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ (ここで、 R^2 は2価炭化水素基であり、 $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ はビレニリデン核である)を有する蛍光性ビレン誘導体を含有する珪素に結合する任意の1価有機基をそれぞれ表わす。最高の加水分解安定性のためには、Lは珪素-炭素結合によってSiに結合するのが好ましい。また、Lはビレニリデン核のようなビレンを基にした基を含有するのが好ましい。何故ならば、この基は、紫外線に暴露したときに本発明のオルガノポリシロキサン化合物及び組成物に好ましい蛍光を与えるからである。ビレンを基にした基は、紫外線に暴露されると、単量体及び二量体又はエキサイマーの両状態において蛍光を発することができる。これらの状態のそれぞれ λ_a は、はっきりとした波長又はある範囲の波長の放射線を発する。本発明の目的のためには、ビレニリデン核は式： $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ を有し、その非芳香族性炭素原子に

より窒素原子に結合される。

【0032】本発明の好ましい具体例においては、ビレニリデン核を有する1価有機基は、2価有機連結基であってその一端が珪素原子に結合している炭素原子であり且つその他端がビレニリデン核に結合している窒素原子であるものによって珪素原子に結合される。これらの2価有機連結基の例には、式： $-\text{R}^2(\text{NHR}^2)_g\text{NR}^3-$ (ここで、 R^2 は2価炭化水素基であり、 R^3 は水素又は1~6個の炭素原子を有するアルキル基であり、下付きのgは0~4の値を有する)を有する基が含まれるが、もちろんこれらに限定されない。gが0を超えるポリアミノ連結基は1個よりも多いビレニリデン核を含有し得るものと理解されたい。

【0033】本発明の好ましい具体例において、連結基は $-\text{R}^2\text{NH}-$ である。これらの具体例において、 R^2 は3~6個の炭素原子を有する2価炭化水素基、例えばトリメチレン、テトラメチレン又はイソブチレン基である。その例は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}-$ 、及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-$ である。

【0034】本発明のポリシロキサンは、好ましくは下記の線状の式

【化3】

$\text{RR}^1_2\text{SiO}(\text{R}^2_2\text{SiO})_x(\text{R}^1\text{RSiO})_y(\text{R}^1\text{LSiO})_z\text{SiR}^1_2\text{R}$
を有する。この式において、各 R^1 は1~4個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基より本質的になる群から独立して選択される基を表わし、各Rは好ましい具体例も含めて前記の1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、2~8個の炭素原子を有するオレフィン炭化水素基、ヒドロキシル基及びL基より本質的になる群から独立して選択される基を表わす。例えば、各末端R基はメチルのような炭化水素基であってよく、この場合には、所要の数のL基及びオレフィン反応性部位を与えるためにはyの値は少なくとも2でなければならない、zの値は少なくとも1でなければならない。別の例として、両方の末端R基はL基か又はオレフィン基のいずれかであってよく、これによりy又はzの値を0にすることができ、もちろんそのように要求されるわけではない。

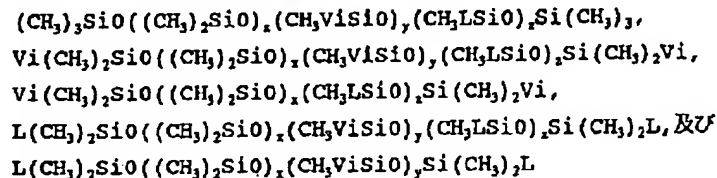
【0035】x、y及びzの平均値は、オルガノポリシロキサンが少なくとも1個のL基及び少なくとも2個のオレフィン反応性部位を含有することを条件として、0又はそれ以上であってよい。xの値は、典型的には0~3000、好ましくは10~1000、最も好ましくは50~500の範囲内にある。y及びzの値は、好ましくは0~100、最も好ましくは0~10の範囲内にある。x+y+zの和は、1又はそれ以上の値を有しなければならない。その所望の値は、オルガノポリシロキサンを適用する用途に依存する。しかし、大抵の用途に対

しては、オルガノポリシロキサンは液体、好ましくは流動性の液体であるのが望ましく、従って $x+y+z$ の和の上限値は約3000、好ましくは約500、最も好ましくは約200が適切である。本発明のオルガノポリシロキサンは、25℃で100×百万cP（センチポイズ）まで、最も好ましくは10～10000cPの範囲

の粘度を有しなければならず、塗膜用途については100～1000cPの範囲の粘度を有しなければならない。

【0036】本発明の好ましい線状オルガノポリシロキサンの例としては、次式

【化4】

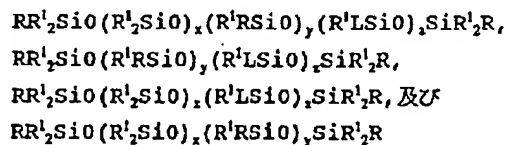


（ここで、Viはビニルであり、 x 、 y 及び z は所要の数の蛍光基及び反応性オレフィン部位を与えるのに少なくとも十分な値を有する）を有するものが含まれるが、もちろんこれらに限定されない。

【0037】本発明の硬化性剥離塗料は、一般に、

(A) 次式

【化5】



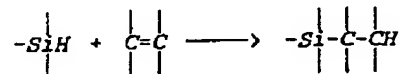
（ここで、各 R^1 は1～4個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基より本質的になる群から独立して選択される基であり、Lは一般式： $-\text{R}^2-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ （ここで、 R^2 は2価炭化水素基であり、 $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ はピレニリデン核である）を有する珪素に結合する1価有機基であり、各Rは1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、2～8個の炭素原子を有するオレフィン炭化水素基、ヒドロキシル基及びシ基より本質的になる群から独立して選択され、該重合体1分子当たり平均して少なくとも2個の反応性オレフィン部位及び該重合体1分子当たり平均して少なくとも1個のL基が存在し、 $x+y+z$ の和は少なくとも1の値を有する）より本質的になる群から選択される一般式を有するオルガノポリシロキサン化合物1～100重量部、(B)組成物中で珪素に結合するオレフィン基1個毎に0.8～4個の珪素に結合する水素原子を与えるのに十分な量のメチル水素ポリシロキサン、(C)ヒドロシリル化触媒、及び(D)ジメチルメチルビニルポリシロキサン100重

量部からなる。

【0038】本発明の硬化性組成物において、蛍光オルガノポリシロキサン(A)は、本明細書で概略した好ましい具体例を含めて、本発明のオルガノポリシロキサンのいずれであってもよい。

【0039】本発明の硬化性組成物の成分(B)は、付加硬化性シリコン組成物に使用される周知の共反応体の1種又はそれ以上であってよい。「付加硬化」とは、組成物の粘度上昇をもたらすヒドロシリル化を含む反応を意味する。典型的には、付加硬化性組成物は、この反応によって液状又は流動性状態から固体状又は非流動性状態に変換される。接着剤-剥離塗料系については、付加硬化性組成物は、以下に定義するように、移行も、しみ又は汚れも、摩擦落ちも与えないほどに十分に硬化される。ヒドロシリル化は、一般的には次式

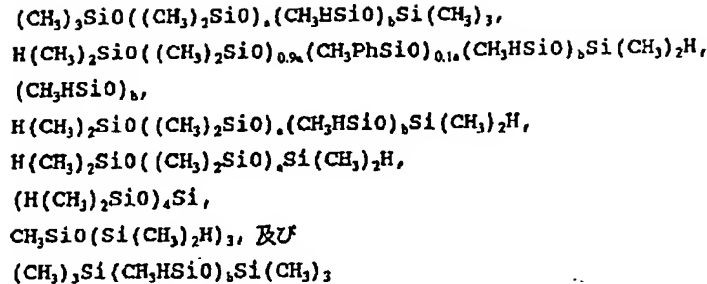
【化6】



によって表わされる。

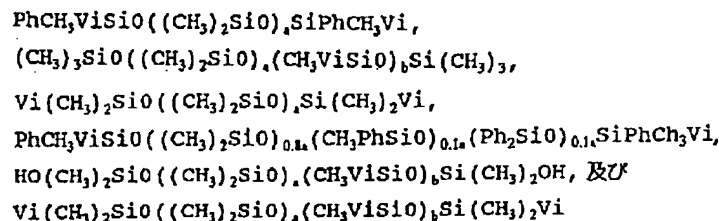
【0040】成分(B)は、成分(A)の珪素に結合する反応性オレフィン基とヒドロシリル化において反応性である、少なくとも2個の、珪素に結合する水素基を有する任意のオルガノポリシロキサンであってよい。成分(B)は、好ましくは、25℃において1～1000cPの粘度を有する。前記の好ましい1価炭化水素基の点からみて、本発明の組成物に対して成分(B)として好適であるオルガノヒドロゲノポリシロキサンの例としては、次式

【化7】



(ここで、Phはフェニルであり、下付きのaとbの和は0又はそれ以上であってよく、aとbの和は約3000までの値を有する)を有するものが挙げられる。

【0041】ヒドロシリル化触媒成分(C)は、珪素に結合する水素原子と珪素に結合するオレフィン炭化水素基との反応を触媒させる任意の白金族金属含有物質であってよい。成分(C)は、好ましくは、付加硬化性シリコン塗料組成物において使用される白金又はロジウム含有物質である。それらの例は、塩化白金酸並びにその化合物及び錯体、そして三塩化ロジウム並びにその化合物及び錯体であるが、もちろんこれらに限定されない。米国特許第5,107,008号には、本発明の硬化性組成物において成分(C)として使用するのに好適な白金族金属含有触媒が開示されている(これをここで引用することにより本明細書に含めるものとする)。最も好ましくは、成分(C)は白金含有触媒から選択される。何故ならば、それらは最も広く使用され容易に入手できるからであり且つ可使時間及び硬化時間の点からみて本発明の組成物に対して一層好ましい効果を与えるからである。本発明の組成物において好ましい白金含有触媒は、普通に入手できる六水塩か又は無水物のいずれかの形態の塩化白金酸の形である。何故ならば、それは有機珪素系に容易に分散できるからである。特に有用な触媒は、米国特許第3,419,593号に開示されるよう



(ここで、Vi及びPhはそれぞれビニル及びフェニルを表わし、下付きのa及びbは0又はそれ以上であってよいが、a+pの和は約3000までの値を有する)を有するものが挙げられる。

【0044】本発明の組成物に使用すべきオルガノポリシロキサン成分の量は、従来技術の付加硬化性のオルガノポリシロキサン組成物において使用される量と実質的に同じである。一般的には、使用すべきオルガノヒドロゲノポリシロキサン及びオレフィン含有オルガノポリシロキサン成分の量は、珪素に結合する水素原子と珪素に

に、塩化白金酸をジビニルテトラメチルジシロキサンのような脂肪族不飽和有機珪素化合物と反応させるときに得られる組成物である(これをここで引用することにより本明細書に含めるものとする)。

【0042】本発明の組成物に使用される白金族金属含有触媒成分(C)の量は、珪素に結合する水素原子と反応性成分の珪素に結合するオレフィン炭化水素基との間の室温反応を促進させるのに十分な量が存在する限りでは厳密には限定されない。触媒成分の正確な必要量は、特定の触媒に依存する。しかし、塩化白金酸については、この量は、有機珪素成分の百万重量部毎に1重量部ほどに低い白金の量であってよい。好ましくは、この量は、同じ基準で少なくとも10重量部である。

【0043】オルガノポリシロキサン成分(D)は、ヒドロシリル化の際に成分(B)の珪素に結合する反応性基と反応性である少なくとも2個の、珪素に結合するオレフィン基を有する任意のオルガノポリシロキサンであってよい。成分(B)は、25℃で100cP~100×百万cP又はそれ以上の粘度を有する。前記の好ましい1価炭化水素基の点からみれば、本発明の組成物の成分(D)として好適な線状オルガノポリシロキサンの例としては、次式

【化8】

結合するオレフィン基とのモル比によって表わされる。この比は約0.1/1~10/1、好ましくは0.5/1~5/1、最も好ましくは1/1~4/1の値を有する。

【0045】本発明の好ましい具体例においては、禁止剤成分を存在させることが望ましい。この禁止剤成分は、白金族金属含有触媒の触媒活性を室温では禁止するが高められた温度では禁止させない物質のどれであつてもよい。白金族金属含有触媒のための禁止剤は、米国特許第5,107,008号に記載のようにオルガノシリ

コーンの分野では周知である（これをここで引用することにより本明細書に含めるものとする）。このような金属触媒の禁止剤の種々の例としては、他にもあるが、エチレン性又は芳香族性不飽和アミド、アセチレン系化合物、エチレン性不飽和イソシアネート、オレフィン性シロキサン、不飽和炭化水素ジエステル及び共役エンーインなどのような不飽和有機化合物が含まれる。

【0046】本発明の硬化性組成物に包含させるべき禁止剤成分の量は臨界的ではなく、室温でのヒドロシリル化硬化反応の所望の禁止をもたらすが、有効な高められた温度で該硬化反応を妨害すらしめないどんな量であってもよい。禁止剤の最適量を決定するためには、当業者ならば、組成物中の硬化性成分の重量基準で0.1～1.0重量%のような任意の量の禁止剤を添加し、そのような量が組成物の硬化挙動に対する作用効果を観察し、次の組成物への禁止剤の量を所望に応じて簡単に調節することができる。

【0047】本発明の組成物に使用すべき蛍光オルガノポリシロキサン化合物の量は、その蛍光を有用な方法で、例えば、組成物の存在を検出し、その量を測定し及び（又は）その硬化度を測定することにより検出させるのに十分な量で存在する限りでは臨界的ではない。本発明の組成物のオルガノポリシロキサン成分の量の全部が蛍光基を含有することができるが、オレフィン基含有オルガノポリシロキサン成分の一部が蛍光基を含有することが必要なだけである。

【0048】1～49重量%のような量のビレニリデン含有オルガノポリシロキサンが、同じタイプの反応性部位を含有するがビレニリデン基を含まない51～99重量%のオルガノポリシロキサンと併用されることが好ましい。ここで、両重量%は、反応性オレフィン基を含有するオルガノポリシロキサンの総量を基準にしている。例えば、本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、1～49重量部の、ビレニリデン基及びビニル反応性部位を有するオルガノポリシロキサンと、100重量部のビニル反応性部位含有オルガノポリシロキサンを与えるのに十分な量の、ビニル反応性部位を有するがビレニリデン基を含まないオルガノポリシロキサンとからなる。また、ビレニリデン基含有オルガノポリシロキサンとビレニリデン基を含まないオルガノポリシロキサンとの間の相溶性を問題並びに後記の実施例において詳細に検討するその他の問題を回避するためには、ビレニリデン基含有オルガノポリシロキサンが全オルガノポリシロキサンの約20重量部以下を占めることが好ましい。

【0049】本発明の硬化性組成物は、さらに、シリコーン塗料の分野、特に接着剤剥離塗料の分野において周知の希釈剤、溶媒、充填剤、硬化制御添加剤、接着剤剥離添加剤、界面活性剤及び湿潤添加剤のような随意の成分を含むことができる。

【0050】本発明の硬化性組成物は、例えば、米国特

許第5,107,008号に記載のような任意の好適な方法によって製造することができる（これをここで引用することにより本明細書に含めるものとする）。本発明の硬化性組成物を製造するときは、組成物を使用する直前の最終工程において成分（C）とSiH-含有成分（B）を一緒にすることが好ましい。

【0051】本発明の硬化性組成物は、硬化性組成物の薄い層が支持体に適用され、次いで硬化されるような被覆法に特に有用である。本発明の硬化性組成物が有用である硬化性シリコーン塗料の例は、シリコーン接着剤、防水シリコーン塗料、そしてもちろんシリコーン剥離ライナーを包含する。これらの組成物の蛍光挙動が、定性的な検出を許容させ、また組成物-支持体の組合せの適切な較正及び周知の蛍光測定法を使用して、塗料の定量的な検出及び塗布制御を許容させる。従って、シリコーン塗料の分野における主要な問題が本発明によって解決された。特に、本発明の硬化性組成物は、薄膜剥離ライナーの適切な硬化が達成されたかどうかを測定するのに有用である。ビレン系官能性塗料は紫外線光源に暴露されると単量体及び二量体の両状態において異なった波長で蛍光を発することができるので、剥離塗料から生じる単量体及び二量体の発光強度を測定することができる。単量体及び二量体の発光の強度を比較することにより剥離塗料の硬化度を決定することができる。これは薄い塗膜に対して特に有効である。

【0052】

【実施例】下記の実施例は本発明を例示するために示すものであって、制限的なものとみなすべきではない。全ての部及び%は特に説明しない限り重量による。温度は℃であり、Viはビニルを表わし、Phはフェニルを表わす。粘度は、回転円筒式粘度計によって測定した。ある組成物についての硬化時間は、37ボンドのニコレットスーパーカレンダーに掛けたクラフト紙上に、汚れの無い、移行の無い及び摩擦落ちの無い状態を達成するように25psiのブレード圧に調節した実験室用引きずりブレード塗布機を使用して塗布されたときのその組成物に必要な時間を意味する。汚れの無い状態は、塗膜を指によりすじを軽く引き、筋をつけた領域における曇りの有無を観察することによって決定した。移行の無い状態は、塗膜に普通の感圧接着剤テープを強く密着させ、テープをはがし、はがしたテープを接着剤表面を互いに向き合わせて折りたたむことによって決定された。テープへの塗料の移行の不存在は、二重にしたテープがそのように二重にした未使用のテープほどに引き離すのに困難であったということによって示された。摩擦落ちの無い状態は、塗膜を人差し指によってこすり、塗膜が紙から除くことができなかったことに注目することによって決定した。外観についてのバラ状態の組成物の目視検査を紙の上に薄膜として塗布する前に行った。検査に使用した範囲は透明から不溶性までであった。透明はビレニ

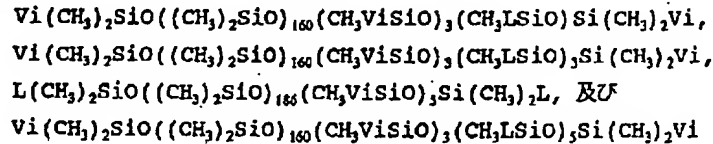
リデン官能性シロキサンが塗料組成物と相溶性であるか又はその中に非常に分散したことを示し、また不溶性は数分間の間に小さい液滴の形成又は完全な相分離があることを示す。中間値である曇りは、ビレニリデン官能性シロキサンが塗料組成物中に依然として分散性であり且

つ密閉容器に周囲条件で放置しても少なくとも数時間安定であったことを示す。

【0053】例1～5

所定量の次式

【化9】



(ここで、Lは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_{16}\text{H}_9$ 基(ここで、 $=\text{CHC}_{16}\text{H}_9$ はビレニリデン核である)を表わす)のビレニリデン官能性シロキサンのそれぞれを接着剤剥離塗料組成物(これを組成物Aという)と混合することによって4種の塗料組成物を製造した。この剥離塗料組成物は、オルガノ水素ポリシロキサンと混合し加熱すると接着剤剥離塗膜に硬化するものであり、

1. 1モル%のビニル基を含有するビニル末端ジメチルメチルビニルシロキサン共重合体97.1部、白金系塗料硬化用触媒1.85部及び室温で有効であるが高められた温度では有効ではない白金触媒用禁止剤1.05部を含有した。例1～4は、それぞれ上記の組成物に相当する。さらに、例5については、ビニル官能基を有しないビレニリデン含有シロキサン三量体を組成物Aに混合した。このビレニリデン含有シロキサンは、平均式:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{LSiO})_3\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$ (ここで、Lは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHC}_{16}\text{H}_9$ 基(ここで、 $=\text{CHC}_{16}\text{H}_9$ はビレニリデン核である)を表わす)を有した。この蛍光シロキサンはシロキサン(i)という。

【0054】これらの塗料組成物を25psiブレード圧に調節した実験室用引きずりブレード塗布機を使用し

て37ポンドのニコレットスーパーカレンダーに掛けたクラフト紙上に塗布した。塗布された紙を強制通風炉において種々の温度に加熱して塗膜を前記のような汚れの無い、移行の無い及び摩擦落ちの無い状態まで硬化させた。硬化された塗膜は、紫外光線下で見ると緑の蛍光を示した。これらの組成物及びそれらの硬化プロフィールを、対照例としての蛍光添加剤を添加しない同一処方の比較用組成物と比較した。比較用組成物は、組成物A100部とオルガノ水素ポリシロキサン架橋剤3部を含有した。下記の表1は、前記のように、これらの組成物の硬化プロフィール並びに紙に塗布する前に目視検査によって行ったときの塗料の外観を示す。蛍光塗料組成物は塗布前に色が黄色であった。比較用組成物は、無色であり、外観は透明であった。これらの例は、本発明の組成物が低下していない接着剤剥離能力を与える蛍光接着剤剥離塗料としての有用性並びにビレニリデン官能性シロキサンを剥離塗料中に反応させて蛍光シロキサンが硬化塗膜と剥離可能密着関係にされた接着剤テープに移行するのを防止させる必要性を証明している。

【0055】

【表1】

表 I

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
成 分	量、部				
組成物A	83.0	83.0	83.0	96.3	99.3
架橋剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
例 1	17.0				
例 2		17.0			
例 3			17.0		
例 4				3.7	
シロキサン (i)					6.8
性 質	観 察 値				
外 観	透 明	曇 り	透 明	曇 り	
硬化時間 ℃/sec	110/60	120/60	120/60	110/60	

*対照例=100/30

【0056】移行の無い状態を決定するために紫外光線下での接着剤テープの目視検査を使用した。例1～4については接着剤裏当て材への蛍光の移行の兆しは示されなかった。例5は紫外光線下での蛍光を示し、接着剤裏当て材への移行の兆候があった。例5は本発明の範囲内に無い。

【0057】例6

この例は、硬化センサーとして蛍光性タグを付けた重合体の使用を例示する。例1からの蛍光オルガノポリシロキサンを、1.1モル%のビニル基を含有するビニル末端ジメチルメチルビニルシロキサン共重合体97.1部、白金含有硬化用触媒1.85部、室温で有効であるが高められた温度では有効ではない白金触媒用禁止剤1.05部及びメチル水素ポリシロキサン3部を含有する接着剤剥離塗料組成物と混合した。これは、前記したように目視により評価して透明な外観を有する処方物を生じた。この混合物をBG-50紙に塗布し、130℃で硬化させた。硬化中は、蛍光計を使用して単量体及び二量体の蛍光の発光強度の周期的な測定を行った。この重合体は、330nmの紫外線光源に暴露させると、約500nmで二量体発光並びに約382、400及び415nmで単量体トリプレット発光を示し、最も目立つピークは400nmであった。単量体と二量体の発光強度の比率は、0.7から始まり、約2.5の平坦域まで急激に増大した。この時点で、剥離ライナーに対する前

記の試験は、汚れの無い、移行の無い及び摩擦落ちの無い状態によって示されるように硬化は完全であることを示した。剥離ライナーの商業的な生産において好まれるような比較的薄い塗膜厚(1μ程度)では、試験は、二量体についての発光シグナルはむしろ不明瞭になったことを示した。これは、おそらく、裏当て材としての紙の蛍光特性に原因があるような干渉のためであろう。しかし、この方法は、複数又は反復スキャン及びコンピューターを使用してノイズをろ過することにより、或いはピークデコンボリューションソフトウェアを使用して二量体のシグナルを分解し高めることによりシグナルを“浄化”するのに利用することができる。硬化度のオンライン測定のためには、好ましい具体例は、測定の感度及び精度を向上させるためにこのような測定を使用する。

【0058】また、試験は、高濃度のエクサイマーで変性されたシリコーン重合体を使用して製造された剥離ライナーが未変性の重合体と比較して劣った剥離性を示すことがあることを示した。未変性重合体への変性重合体の50%混合物についての剥離値(タグ・アンド・ラベル・マニファクチャーズ・インスチテュート試験機を300in/minで使用して)は、乳化アクリル系接着剤を上記剥離ライナーに接着させると未変性重合体についての剥離値よりも約4倍高かった。また、溶剤ゴム型接着剤を未変性重合体と変性重合体との50%混合物に接着させると、未変性重合体についての剥離値の2

倍の剥離値が測定された。しかし、約20%以下の変性重合体の濃度では、剥離値の有意の変化は測定されなかった。従って、本発明の好ましい具体例においては、変

性重合体の配合は全剥離塗料の20%以下に制限される。

フロントページの続き

(72)発明者 ヤウファグ・ワーン
アメリカ合衆国カリフォルニア州ダイアモ
ンド・バー、チャーピング・スパロー
21247

(72)発明者 ミCHEL・エイ・ウィニク
カナダ国オンタリオ州トロント、グレンレ
イク・アベニュー486
(72)発明者 マリス・ジメリス
アメリカ合衆国ミシガン州ミドランド、ウ
エスト・ネルソン2015